

특2001-0110680

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 4/96

(11) 공개번호 특2001-0110680

(43) 공개일자 2001년12월13일

(21) 출원번호 10-2001-7012124  
(22) 출원일자 2001년09월24일  
    번역문제출일자 2001년09월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/01835 (87) 국제공개번호 WO 2000/58536  
(86) 국제출원출원일자 2000년03월24일 (87) 국제공개일자 2000년10월05일  
(81) 지정국  
    국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지아, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바루다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 인도, 가나, 감비아, 시에라리온, 짐바브웨, 그레나다, 크로아티아, 유고슬라비아, 인도네시아, AP, ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아  
    EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄  
    EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스  
    OA OAPI 특허 : 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비소

(30) 우선권주장 JP-P-1999-00081260 1999년03월25일 일본(JP)  
JP-P-1999-00307867 1999년10월29일 일본(JP)  
(71) 출원인 쇼와 덴코 가부시키가이샤 오하시 미츠오  
(72) 발명자 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13번 9고  
니시무라쿠니오  
일본국카나가와켄요코하마시토츠카쿠토츠카쵸4865-7선베일토츠카406호  
엔도모리노부  
일본국나가노켄스즈카시키타하라쵸615  
(74) 대리인 하상구, 하영옥

심사청구 : 있음

(54) 탄소섬유, 그 제조방법 및 전지용 전극

요약

섬유지름 1 $\mu$ m이하이며, X선회절법으로 구한 층면간격( $d_{002}$ )가 0.335~0.34nm의 범위내이며, 또한  $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$  ((식중,  $\phi$ 은 탄소섬유의 직경이다.)를 만족하고,  $L_c$ 가 40nm이하의 고결정성의 미세한 탄소섬유 및 섬유에 결정내에 붕소를 함유하는 미세한 탄소섬유. 이 미세한 탄소섬유는 기상법, 아크방전법, 레이저법 등으로 제조되는 미세한 탄소섬유를 원료로 하며, 이것에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 압축하여 바람직하게는 부피밀도를 0.05g/cm<sup>3</sup>이상으로 하고, 이것을 2000℃이상의 온도에서 열처리함으로써 제조할 수 있다.

대표도

도1

명세서

기술분야

본 출원은 1999년 7월 26일자로 출원된 미국특허출원 제60/145,266호에 기초하는 우선권을 주장하는 출원이다.

본 발명은 금속, 수지, 세라믹 외 각종 재료에 첨가하여, 도전성이나 열전도성을 개선하기 위해서 사용하는 필러재로서, 또 FED(필드 에미션 디스플레이)용 전자방출소재로서, 또한 각종 전지의 특성개선재료 등의 필러재로서 이용되는 미세한 탄소섬유(코일형상 탄소섬유, 기상법 탄소섬유, 위스커형상 탄소섬유, 연신탄소섬유 등의 섬유상 탄소를 포함한다) 및 그 제조방법에 관한 것이다. 또한 건전지, Pb축전지, 캐패시터나 최근의 Li이온2차전지를 비롯한 각종 전지의 양극 또는 음극에 이 미세한 탄소섬유를 첨가하여 총방전용량의 개선, 극판의 강도를 개선한 전지용 전극에 관한 것이다.

배경기술

본 발명에서의 「미세한 탄소섬유」는 일반적으로 탄화수소의 열분해에 의한 기상법으로 제조되고 있다. (특개평7-150419호 공보, 특개평5-321039호 공보, 특개소60-215816호 공보, 특개소61-70014호 공보, 특공평5-36521호 공보, 특공평3-61768호 공보 등) 그 섬유는, 직경이 통상 0.01~5 $\mu$ m 정도이다. 그러나, 지름이 0.01 $\mu$ m 이상이면, 기상법의 탄소섬유와 같은 동심원상, 나이트상의 구조를 갖는 카본나노튜브나 카본나노섬유도 포함된다.

미세한 탄소섬유는 금속, 수지, 세라믹 등으로의 충전재(필러)로서의 용도가 제안되고 있다. 특히 최근 소형의 휴대전화, 비디오카메라, 노트북 컴퓨터, 등의 휴대기기, 발전이 현저하고, 그것에 사용하는 전원으로서는 Li이온 2차전지(니전지)를 비롯한 소형의 2차전지의 수요가 급격히 신장하고 있고, 그 전지의 필러로서의 용도가 검토되고 있다.

니전지의 전극에 사용되는 음극용 탄소재료는, 통상 각종의 하드카본, 메소페이즈카본마이크로비즈(MCMB), 메소페이즈피치카본화이버(MPCF), 인조흑연, 각종 코크스, 또한 천연흑연 등이다. 또한 이들 음극재에 피치계 등의 탄소섬유나 기상법 탄소섬유를 첨가하는 것도 제안되어 있다. 또 양극에는 도전성 부어제로서, 흑연미분이나 카본블랙 등도 이용되고 있다.

니전지의 음극은, 총방전시 리튬이온의 인터칼레이션(삽입) 및 디인터칼레이션(방출)이 행해진다. 흑연은 층상구조를 하고 있고, 반응물질(예컨대 Li)이 층간을 밀면서 삽입하는 반응(인터칼레이션)을 발생하기 쉽다. 그 반응물질이 층간에 들어간 생성물을 층간화합물(Graphite Intercalation Compounds)라고 한다. 또한, 이 층간화합물은 반응물질을 방출(디인터칼레이션)해서 용이하게 원래의 흑연으로 되돌아간다. 미세한 탄소섬유는 도전성이나, 열전도성이 뛰어난 재료이며, 또한, 인터칼레이션능력을 보유하기 때문에, 첨가하더라도 전지의 용량을 낮추는 일은 없고, 음극재의 첨가제로서 주목받고 있다.

니전지의 고용량화에는 이 인터칼레이션능력을 올리는 것이 제일이다. 인터칼레이션능력을 올리기 위해서는 일반적으로 탄소재료의 흑연화도, 즉 결정성을 높이는 것이 필요하게 되고, 미세한 탄소섬유에 대해서도 같다.

납축전지의 음극은 원래 도전성이 나쁜 물질로 구성되어 있고, 그 음극의 도전성을 향상시키기 위해서 카본블랙, 흑연미립자, 탄소섬유 등의 탄소재료를 첨가할 수 있고, 이 경우도 도전성이 높은 것이 바람직하다. 이러한 탄소재료의 결정성을 향상시키기 위해서는, 통상, 고온으로 처리하는 흑연화방법이 이용되고 있다.

한편, 평균섬유지름이 작은, 특히 1 $\mu$ m 이하와 같은 미세한 탄소섬유는, 부피밀도가 작고 충전성이 향상되지 않기 때문에, 전극중에 이 탄소섬유를 대량 첨가하면, 전극밀도가 저하한다. 따라서 통상은 20질량% 이하, 바람직하게는 10질량% 이하밖에 첨가되어 있지 않다. 그 때문에 이 섬유에 관해서는 결정성을 향상해도 큰 첨가효과는 기대할 수 없다라고 생각되고, 이러한 미세한 탄소섬유의 결정성을 향상시키도록 하는 시도는, 고온에서 열처리하는 것이외에는 검토되어 있지 않다.

그 때문에, 종래 사용되고 있는 미세한 탄소섬유는 X선회절법으로 구한 결정층면간격( $d_{002}$ )은 3.385Å 보다 크고, 결정성도 그다지 발달하지 않았다.

또한, 고용량화의 요구에 따라, 대량의 전류를 총방전하기 위해서 전극의 전기저항이 낮은 재료가 요구되고 있다.

전극의 저항치를 내리기 위해서, 각종 도전부어재의 첨가가 검토되고 있지만, 기상법 탄소섬유를 주로 하는 섬유상 물질의 필러가 유효함이 알려지고 있다. 그 이유는,

- 1) 미세한 섬유물질은 1000이상의 애스펙트비를 가지며, 도전패스가 길다라는 것,
- 2) 기상법 탄소섬유는 결정성이 좋고, 도전성이 우수하다는 것,
- 3) 기상법 탄소섬유자체도 총방전능력을 가지며, 첨가하더라도 니전지의 용량의 저하를 일으키지 않는다 등이다.

그러나, 종래 시판되고 있는 1 $\mu$ m 이하의 지름을 갖는 미세섬유물질의 도전성은 0.8g/cm<sup>2</sup>의 밀도상태에서 평가한 경우, 분체저항으로서 0.01 $\Omega \cdot cm$ 가 한계이며, 이것보다 낮은 저항치를 갖는 재료는 없었다.

최근의 전지의 총방전용량의 향상을 위해, 음극재의 결정성을 향상시켜 용량을 높이면, 음극재뿐만

아니라, 또한 첨가재에 대해서도 방전용량이 높은 재료가 요구되게 된다. 따라서, 그 첨가재의 카본재료에 관해서도 결정성을 올리는 것이 아무래도 필요하다.

그래서, 이 미세한 탄소섬유의 결정성을 올릴 필요에 따라, 3200℃의 고온까지 열처리온도를 올려 결정성을 향상시키는 것을 검토했다.

그러나, 지름이 약 0.15 $\mu$ m 정도의 미세한 탄소섬유(기상법 탄소섬유)는 3000℃ 이상의 온도로 가열하더라도 층면간격( $d_{002}$ )의 격자정수는 0.3385nm보다 작게 하는 것은 불가능했다.

동시에, 도전성에 관해서도, 밀도가 0.8g/cm<sup>3</sup>일 때의 분체저항으로서 0.01 $\Omega$ ·cm가 한계점이었다. 따라서 보다 결정이 발달하고 저저항의 것이 요구되고 있다.

그 원인은 기상법 탄소섬유는 섬유지름이 매우 가는 것에 추가로 동심원상의 결정으로, 중심부에 중공상 또는 아몰화상한 부분을 갖는 특수한 구조이기 때문이라고 생각된다. 또한 섬유지름이 1 $\mu$ m 이하와 같이 가늘어지면 중심부에 가까워 질수록 구조적으로 탄소의 육각구멍평면을 작은 지름으로 원통형으로 말아 넣는 것은 어렵게 되고, 결정화하기 어렵게 된다고 생각된다. 따라서,  $d_{002}$ 의 값은 섬유지름에 의존하고 있다. 예를 들면, 지름이 약 0.15 $\mu$ m의 섬유에서는 0.3385nm, 0.05 $\mu$ m에서는 0.3400nm, 약 0.02 $\mu$ m에서는 0.3415nm, 약 0.01 $\mu$ m 이하에서는 0.3420nm에 한계였다. 이것보다, 약 0.15 $\mu$ m의 섬유에서는  $d_{002}$ 의 층간거리 는 0.3385nm정도가 한계이고, 3000℃ 이상으로 가열처리해도  $d_{002}$ 를 이것보다 작게 할 수는 없었다.

따라서, 결정성을 높이고,  $d_{002}$ 를 0.3385보다 작게 하기 위해서는 열처리만으로는 불충분하고, 별도의 방법도 추가해서 결정성을 향상시키는 방법을 개발해야 한다.

본 발명은, 종래 얻어지지 않은 높은 결정성을 가지며, 또한 도전성이 좋은 미세한 탄소섬유를 개발하는 것 및 그 섬유를 필러로서, 보다 성능이 높은 전지용전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해서 우선 흑연화촉매(흑연화를 위한 조제 또는 첨가물이라고 불리는 경우도 있다. 이하, 간단히 「흑연화촉매」 또는 「촉매」라고 한다.)에 착안했다.

지금까지, 흑연화촉매를 이용하여, 지름이 1 $\mu$ m 이하의 미세한 탄소섬유의 물성을 제어하는 시도는 행해지지 않았다. 또한, 이러한 특수한 결정구조를 가지는 미세한 탄소섬유가 흑연화촉매를 이용하는 방법으로 어디까지 결정성을 향상할 수 있을지, 또한 어떠한 특성을 가진 재료로 할 수 있을지 불분명했다.

다음에 촉매를 이용하여 섬유를 처리하는 방법에 관해서 검토했다.

본 발명은 이러한 검토의 결과 도달한 것으로, 기본적으로는 이하의 각 항의 발명으로 이루어진다.

(1) 섬유지름이 1 $\mu$ m 이하이며, 또한, X선 회절법으로 구한 탄소의 층면간격( $d_{002}$ )이 0.335~0.342nm(또한 0.3354~0.3420nm)의 범위내이며 또한  $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$ , 바람직하게는  $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$ , 보다 바람직하게는  $d_{002} < 0.3441 - 0.0028(\log \phi)$ (이들 식중,  $\phi$ 은 탄소섬유의 직경이다)를 만족하고, 결정의 C축방향의 두께(Lc)가 40nm 이하의 미세한 탄소섬유.

(2) (1)에 있어서, 라만스펙트럼의 R값이 0.50 이상, 1580cm<sup>-1</sup>의 스펙트럼의 피크반값폭이 20~40cm<sup>-1</sup>인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

(3) 섬유지름이 1 $\mu$ m 이하이며, 또한, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 미세한 탄소섬유.

(4) (1) 또는 (2)에 있어서, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 미세한 탄소섬유.

(5) (3) 또는 (4)에 있어서, 붕소의 함유량이 0.1~3질량%인 미세한 탄소섬유.

(6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 탄소섬유가 직경 0.01~1 $\mu$ m, 애스펙트비가 100 이상인 미세한 탄소섬유.

(7) (1)에 있어서, 밀도 0.8g/cm<sup>3</sup>으로 가압했을 때의 가압방향에 대해서 수직방향의 분체저항이 0.01 $\Omega$ ·cm 이하인 미세한 탄소섬유.

(8) (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 탄소섬유가 기상법에 의해 제조된 탄소섬유인 미세한 탄소섬유.

(9) 섬유지름 1 $\mu$ m 이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 그리고, 그 미세한 탄소섬유를 2000℃ 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(10) 섬유지름 1 $\mu$ m 이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고,

그 미세한 탄소섬유의 부피밀도를 0.05g/cm<sup>3</sup> 이상으로 하고, 그리고

상기 부피밀도를 유지하면서 상기 미세한 탄소섬유를 2000℃ 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(11) (9) 또는 (10)에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물의 첨가량이 붕소원자로서 탄소섬유에 대해서, 0.1~10 질량%인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(12) (9) 내지 (11) 중 어느 하나에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 직경 0.01~1 $\mu$ m, 애스펙트비 100 이상의 탄소섬유인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(13) (9) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 기상법에

의한 탄소섬유인 탄소섬유의 제조방법.

(14)(13)에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가 기상법으로 성장후에 열처리를 실시한 소성품인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(15)(13)에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가, 기상법으로 성장후에 열처리를 실시하지 않은 미소성품인 미세한 탄소섬유의 제조방법.

(16)상기 (1)~(8)중 어느 하나에 기재된 탄소섬유를 함유하는 전지용 전극.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 미세탄소섬유의 섬유지름과 그래파이트결정의 층간거리와의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 분체저항을 측정하는 장치의 단면도이다.

#### 실시예

본 발명의 미세한 탄소섬유는 결정성이 좋고, X선회절로 구한 탄소결정의 층면간격( $d_{002}$ )이 0.335~0.342nm이며, 결정면의 C축방향의 두께(Lc)는 400nm이하, 보다 바람직하게는 32nm이하이다.

도 1은 본 발명자들이 미세한 탄소섬유에 관해서, 붕소처리를 하지 않은 것과 붕소처리를 한 것에 관해서, 층간거리( $d_{002}$ )를 측정하여, 섬유지름의 함수로서 나타낸 그래프이다. 붕소처리를 하지 않은 것은,  $d_{002}=0.3448-0.0028(\log \phi)$ (식중,  $\phi$ 은 탄소섬유의 직경이다.)로 나타내어지는 층간거리( $d_{002}$ )보다 크지만, 붕소처리한 것은 이 식으로 나타내어지는 층간거리( $d_{002}$ )보다 실질적으로 작게 되어 있다. 따라서, 본 발명의 미세한 탄소섬유는,  $d_{002}<0.3444-0.0028(\log \phi)$ , 바람직하게는  $d_{002}<0.3444-0.0028(\log \phi)$ , 보다 바람직하게는  $d_{002}<0.3441-0.0028(\log \phi)$ (이들 식중,  $\phi$ 은 탄소섬유의 직경이다.)로 나타내어지는 층간거리( $d_{002}$ )를 갖는다고 규정할 수 있다.

또, 본 발명자들의 검토에서는, 붕소처리하지 않고는 도 1에 나타낸 탄소결정의 층면간격( $d_{002}$ )=0.3448-0.0028( $\log \phi$ )보다 작게 할 수는 없었지만, 가령 붕소처리하지 않고 그와 같은 작은  $d_{002}$ 를 실현할 수 있다해도, 그것은 특수한 처리에 의하거나 혹은 어려운 조건의 실현 또는 제어에 의해서만 가능하게 되는 것으로부터, 본 발명에 따라서 붕소처리하는 것에 의해 본 발명의 범위내의 작은 층면간격( $d_{002}$ )을 보유하는 미세한 탄소섬유를 용이하게 얻을 수 있는 것의 발명으로서의 의의를 잃지 않는 것은 아니다.

또한 본 발명이 미세한 탄소섬유로서, 붕소를 함유하는 탄소섬유를 들 수 있다. 탄소섬유중의 붕소는 탄소(그래파이트)의 결정중, 결정층간에 존재하며, 또한 결정립계로서 또는 불순물로서 존재한다.

본 발명의 결정내에 붕소를 함유하는 탄소섬유는, 신규인 것이며,  $d_{002}$  및 Lc의 값이 상기의 범위에 한정되지 않는 것이지만, 바람직하게는 붕소를 함유하고, 또한  $d_{002}$  및 Lc의 값이 상기의 범위의 것이다.

붕소를 함유하며, 또한  $d_{002}$  및 Lc의 값이 상기의 범위의 섬유는 라만흡수스펙트럼의 R값( $1580\text{cm}^{-1}$ 의 흡수강도(I<sub>G</sub>)와  $1360\text{cm}^{-1}$ 의 흡수강도(I<sub>D</sub>)의 비(R)=I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)를 0.5이상, 또한,  $1580\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼의 피크반값폭이  $20\sim 40\text{cm}^{-1}$ 로 작게 할 수 있다.

이들 섬유는 지름이 바람직하게는 0.01~1 $\mu\text{m}$ , 애스펙트비는 섬유로서의 기능을 갖게 하기 위해서, 10이상인 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50이상이다.

섬유지름이 0.01 $\mu\text{m}$ 미만이면 섬유의 강도가 약하고, 전지용의 전극이나 수지 등의 필러로서 사용한 경우에 섬유의 절단 등이 많아지고, 섬유로서의 기능이 손상되기 쉽다. 한편, 섬유는 필러로서의 첨가율(질량%)을 일정하게 한 경우, 굵어지면 그만큼 섬유의 개수가 줄어들게 되며, 필러로서의 섬유의 기능이 충분히 발휘되지 않는다. 또한 예컨대 전지용의 음극재로서의 탄소전극에는 흑연의 알맹이가 함유되어 있지만, 섬유가 굵으면, 이 입자간에 섬유가 들어가기 어렵다. 또, 섬유지름이 1 $\mu\text{m}$ 보다 굵게 되면 섬유자체의 생산성이 현저히 저하하므로, 공업적으로 비용이 비싸지게 된다. 이러한 것으로부터 섬유지름은 1 $\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 또한 0.5 $\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다.

섬유의 길이는 특별히 제한은 없고, 그 하한은 애스펙트비(섬유길이/섬유의 직경)의 하한으로부터 정해지는 길이가 바람직하다. 섬유의 길이는 지나치게 길면 섬유의 위험 등에 의해 필러로서의 분산성에 문제가 생기기 때문에, 상한은 400 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 $\mu\text{m}$ 이다. 따라서 예컨대 애스펙트비가 50이상의 경우, 섬유지름이 0.01 $\mu\text{m}$ 에서는 섬유길이는 0.5 $\mu\text{m}$ 이상, 지름이 0.1 $\mu\text{m}$ 에서는 길이는 5 $\mu\text{m}$  이상이 바람직하다. 그 상한은 어느 것이나 바람직하게는 400 $\mu\text{m}$  더욱 바람직하게는 100 $\mu\text{m}$ 이다.

본 발명의 상기한 고결정성의 미세한 탄소섬유는 미세한 탄소섬유를 붕소화합물의 존재하에서 열처리하는 것에 의해 제조할 수 있다. 이론에 구속되는 것을 의도하지 않지만 이러한 열처리에 의하면, 붕소는 탄소 섬유속으로 들어가고, 그 촉매적인 작용에 의해 본 발명의 고결정성의 미세한 탄소섬유가 제조되는 것이라고 할 수 있다.

고결정화에 효과적인 미세한 탄소섬유중의 붕소의 함유량은 일반적으로는 0.1~3질량%, 바람직하게는 0.2~3질량%이다. 그러나 붕소는 열처리에 있어서의 섬유의 결정화시에 섬유속에 존재하면 좋고, 고결정화한 후, 얻어진 고결정성의 섬유를 더욱 고온으로 처리하는 등에 의해, 붕소가 휘산하여, 첨가량보다도 농도가 낮아져도 상관없다.

다음에 본 발명의 미세한 탄소섬유의 제조방법에 관해서 설명한다.

(출발원료로서의 탄소섬유)

본 발명의 제조방법에 있어서 출발원료로 하는 탄소섬유는, 벤젠 등의 유기화합물의 열분해에 의해 기상에서 성장시킨 미세한 탄소섬유를 이용할 수 있다. 예컨대 상기한 특개평 7-150419호공보, 특개평 5-321039호공보, 특개평 60-215816호 공보, 특개평 61-70014호 공보, 특개평 5-36521호 공보, 특개평 3-61768호 공보 등의 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 섬유지름이 0.1 $\mu$ m 이상이면, 같은 나이트리노를 갖는 카본나노튜브나 카본나노섬유로 불리는 미세한 섬유상 물질도 사용할 수 있다. 따라서, 아크방전법이나 레이저법 등에 의해서 제조되는 다중구조의 카본나노튜브, 카본나노섬유 등에 관해서도 사용할 수 있다.

기상성장법에 의한 미세한 탄소섬유의 제법에 관해서 간단히 말하면, 시드가 되는 전이금속 또는 그 화합물, 예컨대, 철, 니켈, 코발트 등의 금속초미분, 또는 페로센 등에 기초하는 초미립자를 이용하여, 기판상에 이들 시드의 초미분 또는 초미립자를 형성하고, 이것에 탄소원료와 임의로 수소 등의 캐리어가스를 기상에서 공급하고, 고온하에서 분해시키는 것으로, 초미분 또는 초미립자를 시드로서 섬유지름 0.1 $\mu$ m ~ 1 $\mu$ m 정도 또는 그 이상의 미세한 탄소섬유가 성장하는 것이다. 시드의 형성방법으로서는, 기판(가열화로의 내벽을 기판으로 해도 좋다)상에 시드입자분산액 또는 시드용액을 도포하여 건조하여 형성하는 방법, 페로센 등을 살포하여 형성하는 방법, 또한 페로센 등을 이용하여 철이나 그 화합물의 미립자를 용융상태에서 생성시키는 방법 등이 있고, 이와 같이 시드는 기판표면상에 형성하는 것 외에, 용융상태로 해도 좋다.

또한, 상기와 같이 기상성장법으로 생성한 미세한 탄소섬유는, 그 상태에서는 반응하여 꺼내진 아즈그론의 표면에 반응과 동시에 생성한 타르분이나 저비점성분이 다량 흡착하고 있고, 또한 활성이 높은 철의 미립자가 존재하기 때문에, 이러한 것에 대처하기 위해서 열처리하여 공급한 것이어도 좋다.

그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 이 미세한 탄소섬유는, 열처리만으로는 충분한 결정성의 향상이 요구되지 않는 것을 알 수 있었다. 그래서 고결정화의 촉매(조제, 첨가물)에 관해서 검토했다. 촉매로서는 B, Al, Be, Si 등이 생각되지만, 붕소(B)가 특히 유효했다. 붕소의 탄소재에 관해서는 붕소를 첨가하여 열처리하여, 결정성을 높이는 것은 여러가지 검토되고 있다. (「탄소」 1996, No. 172, 89 ~ 94페이지, 특개평 3-245458호공보, 특개평 5-251080호공보, 특개평 5-266880호공보, 특개평 7-73898호공보, 특개평 8-31422호공보, 특개평 8-306359호공보, 특개평 9-63584호공보, 특개평 9-63585호공보).

그러나, 지름이 1 $\mu$ m 이하의 미세한 기상법탄소섬유에 대하여, 붕소를 도입해서 특성을 개선한 예는 지금까지 없다. 그 이유는 이하에 나타내는 바와 같이 섬유가 특수한 구조를 가지며, 붕소의 탄소재료와 마찬가지로 지의 촉매효과를 기대할 수 없다고 생각되었기 때문이다.

즉, 기상법탄소섬유는, 섬유의 절단면의 결정구조가 동심상으로 발달한 긴 파형상의 섬유이다. 섬유의 길이는, 제조조건에 따라 다르지만, 예는 0.01 ~ 1 $\mu$ m 정도의 지름의 섬유에서는, 단섬유뿐만 아니라 갈라진 섬유도 대부분 존재하기 때문에 명확하게는 규정하기 어렵지만, 직선부분을 주사형 전자현미경으로 측정된 결과로는 평균이 적어도 5 $\mu$ m 이상 있는 것이 대부분이다. 또한, 이 섬유는 장섬유에 추가로 갈라진 미세한 섬유를 포함하기 때문에, 긴 섬유는 물론, 5 $\mu$ m 정도의 짧은 섬유이더라도, 적어도 크기가 10 $\mu$ m 이상, 경우에 따라서는 100 $\mu$ m 이상의 큰 폭력형상으로 되기 쉽다. 따라서, 집합체로서의 부피밀도는 작게 0.05g/cm<sup>3</sup> 이하, 붕소는 0.01g/cm<sup>3</sup> 이하이다. 또한, 폭력형상의 입체구조를 갖고 있다.

기상법탄소섬유는, 이와 같이 붕소의 탄소섬유와 다른 특이한 조직을 가지므로, 흑연화촉매와의 접촉이 어렵고, 균일하게 붕소화하기 어렵다고 생각된다.

또한, 미세한 탄소섬유에서는, 섬유지름이 미세하게 될 수록 특히 그 중심부근에서, 탄소결정층이 만족되어, 탄소결정의 층간거리를 작게 하여 결정성을 높인 경우에 미세한 탄소섬유를 유지할 수 있을지 어렵지. 반대로 말하면, 미세한 탄소섬유의 결정성을 붕소로 더욱 높이는 것이 가능한지 어떤지의 의문도 있었다.

그러나, 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 기상법으로 제조한 미세한 탄소섬유에 있어서도, 붕소를 촉매(조제)로서 이용하여 탄소섬유의 고결정화를 실현할 수 있었다.

본 발명에 의하면, 붕소를 도핑하기 위해서는 원료가 미세한 탄소섬유로서 도핑하기 쉽고, 그다지 결정이 발달하지 않고, 저온열처리용 예를 들면 1500°C 이하에서 열처리된 섬유를 이용하거나, 보다 바람직하게는 열처리하지 않은 (아즈그론)상태의 탄소섬유를 이용하는 것이 바람직하다. 열처리하지 않은 섬유이어도 붕소의 촉매를 이용한 처리(붕소화처리)시에, 최종적으로는 흑연화온도까지 가열처리되기 때문에, 결정의 미발달의 것이더라도 충분히 사용할 수 있다. 2000°C 이상, 바람직하게는 2300°C 이상의 온도로 흑연화처리된 섬유를 이용할 수 없는 것은 아니지만, 에너지의 삭감의 면에서 생각하면 조금도 미리 흑연화에 돌 필요는 없고, 오히려 열처리하지 않은 것을 이용하여 흑연화와 동시에 촉매작용을 시키는 쪽이 바람직하다.

원료가 미세한 섬유로서는 취급하기 쉬우므로, 미리 해쇄, 분쇄한 것을 이용할 수는 있지만, 해쇄, 분쇄는 붕소 또는 붕소화합물과의 혼합을 할 수 있을 정도로 충분하다. 즉, 붕소화처리한 후에도 최종적으로는 해쇄, 분쇄, 분급 등의 필러화처리를 하기 때문에, 붕소화처리의 전에 필러 등으로서의 적절한 길이로 하지 않더라도 좋다. 기상성장법으로 일반적으로 얻어지는 굵기(지름) 0.01 ~ 1 $\mu$ m 정도, 길이 0.5 ~ 400 $\mu$ m 정도의 탄소섬유를 그대로 이용할 수 있다. 이들은 폭력형상으로 되어 있어도 좋다. 또한, 원료섬유는 열처리한 것이어도 좋지만, 열처리온도는 1500°C 이하로 할 수 있다.

(붕소 또는 붕소화합물)

붕소화처리에 사용하는 붕소 또는 붕소화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 다음과 같은 물성의 것이 적합하다. 붕소화처리는 2000°C 이상의 온도로 행해지기 때문에, 적어도 2000°C에 도달하기 전에 분해 등에 의해서도 증발하지 않는 물질, 예를 들면, 원소상 붕소, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, BN, 기타 붕소화합물을 사용하는 것이 좋다.

탄소에 붕소를 도핑할 수 있는 양은, 일반적으로는 3질량% 이하이다. 따라서 배합시의 붕소 또는 붕소화합

물의 첨가량은, 반응율을 고려해서 탄소량에 대하여 붕소원자환산으로 10질량%이하로 충분하다. 붕소의 사용량이 많으면 처리비용이 비싸질 뿐만 아니라, 열처리의 단계에서 용융소결하기 쉽고, 굳어지거나, 섬유 표면을 파복하여, 전기저항을 상승시키는 등 필러특성을 잃게 되는 일이 있다.

미세한 탄소섬유(섬유지름  $1\mu$  이하)는 3차원의 입체구조를 가지며, 플록형상을 형성하기 쉬운 뿐만 아니라, 부피밀도가 매우 작고 공극률이 매우 크다. 또한 첨가하는 붕소량은 10질량%이하, 바람직하게는 5질량%이하로 적기 때문에, 단지 둘을 혼합한 것만으로는 둘을 균일하게 접촉시키는 것은 어렵다.

붕소의 도입반응을 효율롭게 행하기 위해서는 섬유와 붕소 또는 붕소화합물을 잘 혼합하고, 될 수 있는 한 균일하게 접촉시킨다. 그것을 위해서는, 붕소 또는 붕소화합물의 입자는 될 수 있는 한 입경이 작은 것을 사용한다. 또한, 입자가 크면 부분적으로 고농도영역이 발생하게 되며, 고결화의 원인이 될 지도 모른다. 구체적으로는 입도는 평균입경으로  $100\mu$ 이하, 바람직하게는  $50\mu$ 이하, 보다 바람직하게는  $20\mu$ 이하이다.

또한, 봉산 등을 이용하는 경우는 수용액으로서 첨가하여, 미리 수분을 증발시키는 방법이나 가열과정에서 수분을 증발하는 방법도 이용할 수 있다. 수용액을 균일하게 혼합하면 수분증발후에는 붕소화합물을 섬유 표면에 균일하게 부착시킬 수 있다.

기상법에 의한 미세한 탄소섬유는 먼저 말렸듯이, 부피밀도가 작고, 제조된 상태의 집합체에서는 약  $0.01g/cm^3$ 이하, 또한 이것을 열처리하여, 해쇄, 분쇄하여, 분급한 봉산품에서도  $0.02\sim 0.08g/cm^3$ 정도이다. 따라서 본 미세한 탄소섬유는 많은 공극율을 가지기 때문에 이것을 열처리하기 위해서는 매우 용량이 큰 열처리화로가 필요하고 설비비용이 비싸게 되는 것 뿐만 아니라, 생산성도 나쁘다. 따라서 봉산의 탄소재료의 경우와 달리, 효율적인 방법으로 붕소를 도입하는 방법을 개발할 필요가 있다.

또한, 붕소의 도입반응을 효율적으로 반응시키기 위해서는, 탄소와 붕소의 접촉을 충분히 유지할 필요가 있다. 그것을 위해서는, 양자를 균일하게 혼합하고, 충분히 접촉시키도록 한다. 또한 열처리의 과정에서 양자가 분리하여, 농도가 편중되지 않도록 한다.

그것을 위해, 섬유와 붕소 또는 붕소화합물을 균일하게 혼합하고, 그 상태로 열처리할 수도 있지만, 바람직하게는, 고밀도화하고, 또한 그 상태를 될 수 있는 한 유지(고정화)하여 열처리한다. 그 바람직한 방법으로서, 본 발명에서는 열처리전에, 양 원료를 혼합한 뒤, 혼합물에 압력을 가하여 압축하고, 고밀도화하여 고정화한다.

우선, 섬유와 붕소 또는 붕소화합물의 혼합은, 균일성을 유지할 수 있으면 어느 방법이라도 좋다. 혼합기로서는, 시판되는 혼합기 어느 것이나 좋지만, 미세한 탄소섬유는 플록형상으로 되기 쉽기 때문에, 이것을 해쇄하기 위해 초파가 부착된 헨셀믹서타입의 것이면 보다 바람직하다. 사용하는 원료섬유는 먼저 말렸듯이 제조된 채로의 것이라도, 그 섬유의  $1500^\circ C$ 이하의 온도에서의 처리품이어도 좋다. 단지, 경제적으로도, 성능적으로도 제조된 채로의 것을 혼합하는 방법이 바람직하다.

탄소섬유와 붕소 또는 붕소화합물의 혼합물을 고밀도화하여 양자가 분리되기 쉽지 않도록 고정화하는 방법으로서, 성형법, 제립법, 또는, 혼합물을 도가니에 넣어 일정한 형상으로 압축하여, 채워넣는 방법 등 어느 방법이라도 좋다. 또한 성형법의 경우, 성형체의 형상은 원형상은 원기둥형상, 판형상이나 직방체 등 어느 형상이어도 좋다.

고밀도화하고, 고정된 혼합물의 부피밀도는  $0.05g/cm^3$ 이상, 바람직하게는  $0.06g/cm^3$ 이상이다.

혼합물을 압축하여 성형체로 한 후, 압력을 개방하면 다소 용적이 팽창되고, 부피밀도가 내려 가는 일도 있지만, 그 경우는 압축시의 부피밀도를 압력개방후의 고정화의 부피밀도가  $0.05g/cm^3$ 이상으로 되도록 한다. 또한 섬유를 용기에 넣는 경우도, 처리효율을 올리기 위해서, 가압판 등을 이용하여 부피밀도가  $0.05g/cm^3$  이상이 되도록 압축하거나 또한 압축한 채로 열처리할 수도 있다.

이렇게 하여 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 또한 부피밀도를 높인 섬유는 다음에 열처리한다.

붕소를 탄소의 결정내에 도입하기 위해서 필요한 처리온도는  $2000^\circ C$ 이상, 바람직하게는  $2300^\circ C$ 이다. 처리온도가  $2000^\circ C$ 로 되지 않으면 붕소와 탄소와의 반응성이 나쁘고, 붕소의 도입이 어렵다. 또한, 붕소의 도입을 일층 촉진하고, 또한 탄소의 결정성을 향상시켜서, 특히 지름이 약  $0.15\mu$ 정도의 섬유에서  $d_{002}$ 를  $0.3385nm$ 이하로 하려면  $2300^\circ C$ 이상으로 유지하는 것이 바람직하다. 열처리온도의 상한은 특별히 제한은 없지만, 장치 등의 제한으로부터  $3200^\circ C$ 정도이다.

사용하는 열처리화로는  $2000^\circ C$ 이상, 바람직하게는  $2300^\circ C$ 이상의 목적으로 하는 온도를 유지할 수 있는 화로이면 좋고, 봉산의, 아치손로, 저항로, 고주파로 외의 어느 장치이여도 좋다. 또, 경우에 따라서는, 분체 또는 성형체에 직접 충전해서 가열하는 방법도 사용할 수 있다.

열처리의 분위기는 비산화성의 분위기, 바람직하게는 아르곤 등의 희소가스분위기가 필요하다. 열처리의 시간은, 생산성의 면에서는 가능한한, 짧은 쪽이 바람직하다. 특히, 장시간가열하면, 소결되어 굳어지게 되므로, 제품수율도 악화한다. 따라서, 성형체 등의 중심부의 온도가 목표온도로 도달한 후, 1시간이하의 유지시간으로 충분하다.

이 처리에 의해서 본 발명의 탄소섬유의  $d_{002}$ 를 처음으로  $0.3420nm$ 이하로 할 수 있고, 결정성을 향상시킬 수 있었다. 그런데,  $L_c$ (X선해석법에 의한 탄소의 결정성의 C축방향의 층의 두께)는  $40nm$ 이하, 더욱 바람직하게는  $32nm$ 이하에 머물고,  $\theta$ 를 첨가하지 않는 열처리품과 그다지 변하지 않는 것이 분명하게 되었다. 층상의 이축연화성 탄소재료는, 흑연화한  $d_{002}$ 가 작게 되면  $L_c$ 는 커지는 것이 통례이지만, 본 발명의  $0.2\mu$ 정도의 섬유의 경우에는  $L_c$ 는 커지지 않고,  $40nm$ 이하이며,  $\theta$ 를 첨가하지 않는 경우와 동등했다. 즉,  $d_{002}$ 는 작게 되지만,  $L_c$ 는 크게 변화하지 않는 것이 특징이다.

또한, 봉산의 기상법탄소섬유는 가열에 따라서 라만스펙트럼의  $1580cm^{-1}$ 의 피크가 높아지고,  $1360cm^{-1}$ 의 피크가 감소하고, 즉 R값은 작아지며, 흑연화와 동시에 최종적으로  $0.1\sim 0.2$ 정도까지 내려 가지만, 본 발명

의 봉소처리품으로서, R값이 0.5이상, 0.7~0.8정도였다.

또한, 1580cm<sup>-1</sup>의 피크가 높아지는 동시에, 그 반감폭은 20~40cm<sup>-1</sup>까지 좁아졌다.

이들, d<sub>002</sub>의 감소, 1580cm<sup>-1</sup>의 피크의 높아짐에 따라서, 도전성도 향상되며, 0.01Ω·cm이하, 구체적으로는 0.003Ω·cm의 값이 얻어졌다.

그런데, 압축성형 등을 하여 고밀도화한 섬유는 열처리하면, 일부분이 소결하고, 용상품과 마찬가지로 블록형으로 되었다. 따라서, 그 상태에서는 전극 등에 첨가하거나, 전자방출가능재에 사용하는 것은 불가능하므로 성형체를 해쇄하고, 필러재로서 적당한 형태로 하지 않으면 안된다.

그 때문에, 이 블록을, 해쇄, 분쇄, 분급해서 필러재로서 적합하도록 처리하는 동시에, 비섬유물을 분리한다. 그 때에 지나치게 분쇄하면 필러성능이 저하하고, 또한 분쇄가 불충분하면 전극재와의 혼합이 잘 되지 않고, 첨가효과가 나오지 않는다.

필러로서 바람직한 형태로 하기 위해서는, 열처리후의 블록형상의 것을 먼저, 2mm이하의 크기로 해쇄하고, 다시 분쇄기로 분쇄한다. 해쇄기로서는 통상 사용되는 아이스크리셔나 로트플렉스 등의 해쇄기를 사용할 수 있다. 분쇄기로서는, 충격형의 분쇄기인 펄펄라이저나 자유분쇄기, 또한, 마이크로제트 등의 분쇄기를 사용할 수 있다. 비섬유물을 분리하는 분급은 기류분급등으로 행할 수 있다. 분쇄분급조건은, 분쇄기의 종류나, 조작조건에 따라 다르지만, 필러특성을 발휘시키기 위해서는, 섬유의 길이가 5~400μm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 애스펙트비는 바람직하게는 10이상, 더욱 바람직하게는 50이상이다.

이 섬유를 분쇄분급후의 부피밀도로 나타내면 0.001g/cm<sup>3</sup>이상이며 0.2g/cm<sup>3</sup>이하, 바람직하게는, 0.005g/cm<sup>3</sup> 이상이며 0.15g/cm<sup>3</sup>이하, 더욱 바람직하게는 0.01g/cm<sup>3</sup>이상이며 0.1g/cm<sup>3</sup>이하이다. 부피밀도가 0.2g/cm<sup>3</sup>이상으로 되면, 굵기에 따라서는 섬유의 길이가 5μm이하와 같이 짧아지며 필러효과가 저하한다. 또한 0.001g/cm<sup>3</sup>보다 작으면 섬유가 지름에 따라서는 400μm를 초과하는 긴 것으로 되며, 필러로서의 막힘이 나빠진다. 부피밀도는 용기에 섬유를 충전하여, 진동시켜, 부피가 거의 일정하게 도달했을 때의 체적과 질량으로부터 구한 태핑부피밀도이다.

본 발명의 미세한 탄소섬유는, 전지용 전극에 첨가하여, 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 전지로서는, 리튬전지, 납축전지, 폴리머전지, 건전지 등의 전극판의 도전성을 향상하거나, 인터칼레이션능력을 필요로 하는 전지를 들 수 있다. 본 발명의 미세한 탄소섬유는, 결정성이 우수하며, 도전성이 좋기 때문에, 이들 전지의 도전성을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 리튬전지에서는 음극용 탄소재로서, 인터칼레이션능력이 크기 때문에 충방전용량을 증가시킬 수 있다. 특히 d<sub>002</sub>가 3.3420nm이하, Lc가 40nm이하의 미세한 탄소섬유는 상기의 효과가 크지만, 봉소 함유의 탄소섬유는 d<sub>002</sub> 및 Lc의 값이 상기의 범위밖에서도, 봉소를 함유하지 않는 미세한 탄소섬유에 비해 결정성이 좋고 도전성이 높으므로, 상기의 용도로 사용할 수가 있다.

전극중의 미세한 탄소섬유의 첨가량은, 0.1질량%이상으로 20질량%이하의 범위가 바람직하다. 첨가량이 20질량%보다 커지면 전극속의 탄소의 충전밀도가 작아지고, 전지로 했을 때의 충방전용량이 저하한다. 또한, 0.1질량%보다 적어지면 첨가효과가 적다.

미세한 탄소섬유를 첨가하여 전극으로 하기 위해서는, 예컨대 리튬전지의 음극은 흑연분말이나 메소퓨즈카본마이크로비즈(MCMB) 등이 이용되지만, 이것에 미세한 탄소섬유 및 바인더를 첨가하여, 충분히 혼련해서 섬유를 뿜 수 있는 한 균일하게 분산하도록 한다.

(실시에)

이하 실시예에 의해 구체적으로 설명하여, 또한 전극의 필러로서의 효과를 밝힌다.

#### 미세한 탄소섬유의 고결정화

(실시예1)

출발원료인 미세한 탄소섬유는, 전이금속을 함유하는 유기화합물의 존재하에 벤젠을 열분해하는 공지의 방법(예컨대 특허공보 7-150419호공보)로 얻은 기상법탄소섬유를 다시 1200℃로 열처리했다. 이 블록형상으로 집합한 섬유를 해쇄하고, 부피밀도를 0.02g/cm<sup>3</sup>, 섬유의 길이를 10~100μm로 했다. 섬유의 굵기(지름)는 대부분이 0.5μm이하(SEM사진에서 관찰한 평균적인 지름은 0.1~0.2μm)였다. 이 섬유의 X선회절에 의한 층간간격(d<sub>002</sub>)은 3.3407nm, Lc는 5.6nm였다.

이 섬유 2.88kg에 평균입경15μm의 B<sub>4</sub>C분말을 120g첨가하고, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 용량 50리터의 원통형상의 흑연도가니에 채워넣고, 압축하여 부피밀도를 0.075g/cm<sup>3</sup>로 했다. 흑연재의 가압판으로 압축한 채로 두껍을 덮어, 아치손로에 넣어 가열처리를 했다. 이 때의 온도는 2900℃이며, 2900℃로 될 때까지의 가열시간은, 60분간이다.

가열처리후 냉각하여, 도가니로부터 섬유를 꺼내고, 약 2mm정도로 해쇄한 후 백담밀로 분쇄하고, 그 후 비섬유형상물을 기류분급으로 분리했다.

얻어진 섬유의 굵기는 변하지 않지만, 길이는 5~30μm이며, 부피밀도는 0.04g/cm<sup>3</sup>였다. 이 섬유의 봉소함유량, X선회절에 의한 d<sub>002</sub>, Lc의 값을 표 1에 나타낸다. B<sub>4</sub>C를 첨가하지 않고 상기와 동일한 2900℃로 가열처리한 탄소섬유를 표 1의 비교예1에 나타낸다.

(실시예2)

실시예1과 동일하게 얻은 탄소섬유를 해쇄하고, 계속해서 분쇄하여 부피밀도를 0.05g/cm<sup>3</sup>로 했다. 이 때의 섬유의 길이는 대부분10~50μm, 굵기는 SEM사진으로 관찰한 평균적인 지름으로, 0.06μm였다. 이 섬유 150g에 평균입경 10μm의 B<sub>4</sub>C 6g를 첨가하여, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 실린더상의 성형기에

장착하고, 가압하여 직경 150mm의 원기둥체로 성형했다. 성형후의 부피밀도는 0.087g/cm<sup>3</sup>였다.

이 성형체를 흑연을 발열체로 한 흑연화화로에 넣어 아르곤기류 중, 2800°C로 60분간 가열처리했다.

가열처리후, 성형체를 꺼내어, 유발로 간단히 2mm이하로 해쇄했다. 또한 뱅텀밀로 분쇄하여, 기류분급해서 얻어진 B도프종의 부피밀도는 0.046g/cm<sup>3</sup>였다. 이 때의 섬유의 길이는 대부분 5~20μm였다.

이 섬유의 붕소함유량, X선회절에 의한 d<sub>002</sub>, Lc의 값을 표 1에 나타낸다. B<sub>4</sub>C를 첨가하지 않고 상기와 마찬가지로 2800°C에서 가열처리한 탄소섬유를 표 1의 비교예2에 나타낸다.

(실시예3)

출발원료인 미세한 탄소섬유는, 실시예1과 동일한 전이금속을 함유하는 유기 화합물의 존재하에 벤젠을 열 분해하는 공지의 방법으로 얻은 이 탄소섬유를 열처리하지 않고 그대로 해쇄하고, 부피밀도를 0.01g/cm<sup>3</sup>로 했다. 섬유의 굵기는, 대부분이 0.13μm이하였다. 이 섬유 200g에 평균입경 19μm의 B<sub>4</sub>C 8g를 첨가하여, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 실린더형상의 성형기에 장착하고, 가압하여 직경 150mm의 원기둥체로 성형했다. 성형후의 부피밀도는 0.07g/cm<sup>3</sup>였다.

이 성형체를 흑연을 발열체로 한 흑연화화로에 넣어 아르곤기류중에 2800°C에서 60분 가열처리했다.

가열처리후, 성형체를 꺼내고, 유발에서 간단히 2 mm이하로 해쇄했다. 또한 뱅텀밀로 분쇄하고, 기류분급하여 얻어진 붕소 도프종의 부피밀도는 0.03g/cm<sup>3</sup>였다.

이 섬유의 붕소함유량, X선회절에 의한 d<sub>002</sub>, Lc의 값을 표1에 나타낸다. B<sub>4</sub>C를 첨가하지 않고 상기와 마찬가지로 2800°C에서 가열처리한 탄소섬유를 표 1의 비교예3에 나타낸다.

[표 1]

	붕소함유량 (질량%)	d <sub>002</sub> (nm)	Lc (nm)
실시예1	1.03	0.3380	29.0
비교예1	-	0.3387	31.8
실시예2	1.10	0.3381	25.0
비교예2	-	0.3398	26.9
실시예3	1.57	0.3382	31.1
비교예3	-	0.3401	21.7
실시예4	1.02	0.3395	25.4
비교예4	-	0.3405	21.6
실시예5	0.93	0.3376	29.9
비교예5	-	0.3383	30.5

(실시예4)

실시예1과 마찬가지로 해서 얻은 탄소섬유를 해쇄하고, 계속해서 분쇄해서 부피밀도를 0.02g/cm<sup>3</sup>로 했다. 이 때의 섬유의 길이는 대부분 10~50μm, 굵기는 평균으로 약 0.04μm였다. 이 섬유 3000g에 평균입경 15μm의 B<sub>4</sub>C 120g를 첨가하고, 헨셀믹서로 충분히 혼합했다. 이 혼합물을 내경 100mm, 내부길이 150mm의 흑연도 가니에 88g 채워넣었다. 이 때의 부피밀도는 0.08g/cm<sup>3</sup>였다.

이 도가니에 뚜껑을 덮어 카본저항화로에 넣어 아르곤기류속, 2800°C에서, 60분간 가열처리했다.

가열처리후, 성형체를 꺼내어, 유발에서 간단히 2mm이하로 해쇄했다. 또한 뱅텀밀로 분쇄하고, 기류분급해서, 얻어진 붕소(B)도프종의 부피밀도는 0.04g/cm<sup>3</sup>였다. 또한, 붕소의 분석결과로부터, 섬유의 겉정중에 1.02%의 붕소가 도입된 것을 알 수 있었다. 마찬가지로, 표 1에 d<sub>002</sub>, Lc의 측정값을 나타낸다. (d<sub>002</sub>=0.3395nm, Lc=25.4nm). 또, 같은 공정에서 B<sub>4</sub>C를 첨가하지 않은 것에 대한 d<sub>002</sub>, Lc의 값을 표1의 비교예4에 나타낸다. (d<sub>002</sub>=0.3405, Lc=21.6nm).

다음에, 얻어진 섬유의 분체저항을 측정했다. 측정방법은 본 발명자가 개발한 다음에 나타낸 방법이다.

본 측정셀은, 도 2에 나타내는 바와 같이 10mm×50mm각으로 깊이가 100mm의 셀(4)과 압입을 위한 압축로드(2) 및 수용기(3)로 이루어진다. 셀에 일정량의 분체를 넣어, 상부로부터 압축로드(2)에 압력을 가하여 분체를 압축해 간다.

그리고, 압력과 부피를 측정하면서, 순차 가압방향과 수직의 방향으로 설치된 전극(1)으로부터 전류 100mA를 흘리고, 수용기로부터 나온 2개의 측정단자(6)의 10mm사이의 전압(E)(V)을 읽고, 이하의 식으로부터 저항값(R) Ω·cm를 계산한다.

$$R = E / 100 (\Omega \cdot \text{cm})$$

분체저항은 밀도에 의해서 다르기 때문에, 그 평가는 일정밀도의 값으로 비교한다. 본 측정에서는 분체밀도가 0.8g/cm<sup>3</sup>일 때의 값으로 비교한다.



이 결과를 표2에 나타낸다.

이 때의 생성물의  $d_{002}$ 를 측정한 결과, 0.3395nm이며,  $L_c$ 는 25.4였다.

또, 참고를 위해 같은 공정에서  $B_4C$ 를 첨가하지 않은 것에 대한 저항값을 표 2의 비교예9에 나타낸다.

(실시예5)

실시예1와 같은 제조에 의한 기상법탄소섬유로 실시예4보다 지름이 큰 0.2 $\mu$ m의 것을 1300°C에서 열처리하여 해쇄해서 부피밀도를 0.05g/cc로 했다. 이 섬유 150g에 평균입경 10 $\mu$ m의  $B_4C$  6g을 헨셀믹서로 투입하여 혼합했다. 이 분체를 내경이 150 $\phi$ ×400mm의 실린더와 가압장치를 이용하여 150 $\phi$ ×100mm의 원기둥체로 성형했다. 이 때의 부피밀도는 0.030g/cm<sup>3</sup>였지만, 이것을 실린더안에 채워넣음으로써, 0.08g/cm<sup>3</sup>까지 압축했다.

이 성형체를 흑연히터를 발열체로 한 흑연화화로에 넣어 아르곤분위기속에서 승온속도 15°C/min으로 가열 처리했다. 이 때의 가열 온도는 2800°C였다.

열처리후, 섬유를 꺼내고, 유발에서 가볍게 4mm이하로 해쇄했다. 또한 뱅램밀로 분쇄. 분급후의 부피밀도는 0.03g/cm<sup>3</sup>였다 또한, 봉소의 분석결과로부터, 섬유의 결정속에 0.93%의 붕소를 도입할 수 있음을 알 수 있었다.

얻어진 분체의 저항을 표 2에 나타낸다.

동시에 실시예5의  $d_{002}$ 를 합쳐서 나타내지만, 실시예4와 같은 저하가 보였다. 또한,  $L_c$ 는, 29.9nm였다. 또, 참고하기 위해 동일한 공정에서  $B_4C$ 를 첨가하지 않은 것에 대한  $d_{002}$ ,  $L_c$ 를 표 1의 비교예5에 나타낸다.

[표 2]

	분체저항 ( $\Omega \cdot cm$ )	$d_{002}$ (nm)
비교예9 (B첨가하지 않음)	0.013	0.3388
실시예4의 섬유	0.003	0.3395
실시예5의 섬유	0.002	0.3376

#### 평가효과의 확인

(실시예6)

본 섬유를 음극용 탄소재에 첨가했을 때의 분체저항이, 정말로 저하할 수 있는가를 검토하기 위해서, 시판의 흑연입자(평균10 $\mu$ m)에 실시예4의 본 발명품을 첨가하여, 첨가량과 분체저항의 관계를 측정하여 구했다. 또한, 비교예3의 B가 첨가되어 있지 않은 섬유를 첨가했을 때의 첨가량과 분체저항의 관계를 측정하여 구했다.

섬유를 첨가하지 않을 때, 3%첨가, 5%첨가, 10%첨가일 때의 각각의 저항치를 표 3에 나타낸다. 또, 분체저항의 측정방법은, 실시예4와 마찬가지로지만, 측정에 있어서의 부피밀도는, 전극과 동등한 밀도로 비교하는 편이 바람직하기 때문에, 1.5 g/cm<sup>3</sup>의 밀도일 때의 저항값이다.

다음에 상기의 섬유의 리튬전지의 전극으로서의 실시예를 나타낸다.

(실시예7)

우선, 섬유자체(100%)로 전극을 구성하여, 본 발명의 섬유에 의한 효과를 조사했다.

상기 실시예1, 2 및 3, 비교예1, 2 및 3의 섬유에 PVDF(폴리비닐리덴플루오라이드)를 3질량% 첨가하고, 니켈 메쉬상에 압착하여 작용극(음극)으로 하고, Ni 금속을 대상극으로 해서 전지의 성능을 측정했다. 전해액은 1몰의 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 양자의 배합비가 체적비로 1:1의 용매를 이용했다. 전지의 평가시의 전류밀도는 0.2mA/g으로 했다.

이들 전지의 방전용량을 측정한 결과를 표 4에 나타낸다.

다음에 이 섬유를 첨가한 전극의 실시예를 나타낸다.

(실시예8)

전극의 음극재가 되는 탄소재료에는, 피치복스를 3000°C에서 열처리한 평균입경16 $\mu$ m의 흑연화입자를 이용했다. 이 흑연화입자는 열처리시에 붕소를 첨가한 것(G8)과, 붕소를 첨가하지 않는 것(G1)을 사용했다. G8의 붕소함유량은 0.98질량%이다.

극판은, 이들의 G8 또는 G1의 단독, 및 G8 또는 G1에 실시예1, 또는 비교예1의 섬유를 각각 5질량% 첨가한 것에, 3질량%의 PVDF를 첨가하여 슬러지화하여, 니켈메쉬상에 압착하여 제작했다. 전해액, 대상극 및 전류밀도는 상기예와 마찬가지로 했다. 방전용량의 측정결과를 표4에 나타낸다. 참고에, 1 및 2는 상기의 G8, G1을 단독으로 전극을 구성한 것이다. 표중의 방전용량의 계산값은 G1 또는 G8 95질량%의 방전용량과 탄소섬유 5질량%의 방전용량을 그 비율에 따라서 가성적으로 합산한 것이다.

[표 3]

실시예6

섬유첨가 (%)	분체저항( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	
	B가 첨가되지 않은 섬유	B가 첨가된 섬유
0	0.06	
3	0.05	0.01
5	0.035	0.007
10	0.025	0.004

[표 4]

	전극재료	방전용량 (mAh/g) (실측값)	방전용량 (mAh/g) (계산값)	좌측의 실측값과계 산값의 차
실시예7-(1)	실시예1의 섬유	311		
비교예7-(1)	비교예1의 섬유	275		
실시예7-(2)	실시예2의 섬유	305		
비교예7-(2)	비교예2의 섬유	272		
실시예7-(3)	실시예3의 섬유	308		
비교예7-(3)	비교예3의 섬유	269		
참고예1 (B첨가품)	GB	319		
참고예2	G1	280		
실시예8-(1)	GB+실시예1의 섬유 5질량%	332	319	13
비교예8-(1)	GB+비교예1의 섬유 5질량%	321	317	4
실시예8-(2)	G1+실시예1의 섬유 5질량%	292	282	10
비교예8-(2)	G1+비교예1의 섬유 5질량%	282	280	2

표 4로부터 알 수 있듯이 음극재가 되는 탄소재료에 미세한 탄소섬유를 첨가하여, 리튬전지의 전극(음극)으로 하면 방전용량이 음극재 및 미세한 탄소섬유자체가 갖는 방전용량으로부터 계산한 값보다 높은 것이 판명되었다. 특히 미세한 탄소섬유로서 붕소를 첨가하고, 고온에서 처리하여, 결정성을 높인 섬유의 경우 특히 이 효과가 높다. 즉, 음극재의 탄소재료에 붕소함유된 미세한 탄소섬유를 첨가하면, 이유는 정확하지 않지만, 분명히 상승효과가 있고, 특히 고결정성의 미세한 탄소섬유의 경우 현저한 상승효과가 있는 것이 밝혀졌다.

#### 산업상이용가능성

본 발명은 미세한 탄소섬유로서, 종래 얻어지지 않았던 고결정성의 탄소섬유 및 붕소를 함유하는 탄소섬유이다. 고결정성이므로 도전성이나 열전도성이 우수하며, 수지, 세라믹스, 금속 등의 필러로서 우수한 것이다.

특히 전지나 캐패시터의 전극의 필러로서 첨가하면 미세하므로 첨가량이 적더라도, 분산효율이 높고, 큰 효과가 얻어진다. 또한, 본 발명의 미세한 탄소섬유는 리튬이온의 인터칼레이션능력이 크고, 적은 첨가량이라도 방전용량을 높일 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

섬유지름이  $1\mu\text{m}$ 이하이며, 또한, X선 회절법으로 구한 탄소의 층면간격( $d_{002}$ )이  $0.335\sim0.342\text{nm}$ 의 범위내이며 또한  $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$ (식중,  $\phi$ 는 탄소섬유의 직경이다.)를 만족하며, 결정의 C축방향의 두께(Lc)가  $40\text{nm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소의 층면간격( $d_{002}$ )이  $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$  을 만족하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 3

제1항에 있어서, 라만스펙트럼의 R값이 0.5이상,  $1580\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼의 피크반값폭이  $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 4

섬유지름이  $1\mu\text{m}$ 이하이며, 또한, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 붕소를 탄소섬유의 결정내에 함유하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 6

제5항에 있어서, 붕소의 함유량이  $0.1 \sim 3\text{질량}\%$ 인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 7

제5항에 있어서, 탄소섬유가 직경  $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ , 애스펙트비가 100이상인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 8

제7항에 있어서, 밀도  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 로 가압했을 때의 가압방향에 대해서 수직방향의 분체저항이  $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 9

제5항에 있어서, 탄소섬유가 기상법에 의해 제조된 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유.

청구항 10

섬유지름  $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고, 그 미세한 탄소섬유를  $2000^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 11

섬유지름  $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 탄소섬유에 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하고,

그 미세한 탄소섬유의 부피밀도를  $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 하고,

상기 부피밀도를 유지하면서 상기 미세한 탄소섬유를  $2000^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물의 첨가량이 붕소원자로서 탄소섬유에 대해서,  $0.1 \sim 10\text{질량}\%$ 인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 직경  $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ , 애스펙트비 100이상의 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 미세한 탄소섬유가 기상법에 의한 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가 기상법으로 성장후에 열처리를 실시한 소성품인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 붕소 또는 붕소화합물을 첨가하는 상기 열처리전의 상기 미세한 탄소섬유가, 기상법으로 성장후에 열처리를 실시하지 않은 미소성품인 것을 특징으로 하는 미세한 탄소섬유의 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 18

제5항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 19

제6항 또는 제7항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 20

제8항 또는 제9항에 기재된 미세한 탄소섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 21

제17항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 22

제18항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 23

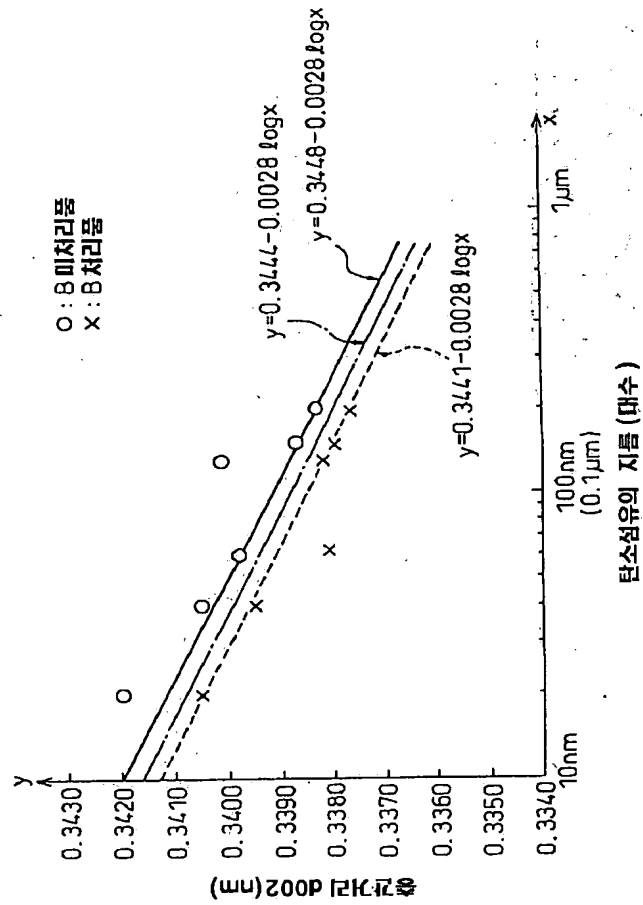
제19항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

청구항 24

제20항에 있어서, 미세한 탄소섬유의 함유량이 0.1~20질량%인 것을 특징으로 하는 전지용 전극.

도면

도면1



도면2

